

ÜBER DIE AUFLÖSUNG DES ELEKTROLYTZINKS IN VERDÜNNTER ÜBERCHLORSÄURE

Von I. CSEH, J. BALOG und L. KISS

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 3. September 1957)

Es wurde die Auflösung des Elektrolytzinks (Zinkgehalt: 99,98%) in 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 n Überchlorsäure bei 25° C untersucht. Die Lösungsgeschwindigkeit ist — abgesehen von der anfänglichen Induktionsperiode. — konstant und abhängig von der Wasserstoffionkonzentration.

Bei der Auswertung wurden titrimetrische und polarographische Methoden verwendet.

1. Einleitung

In dieser Arbeit werden unsere Versuchsdaten, die sich auf die Auflösung des Elektrolytzinks in Überchlorsäure beziehen, und die auf diese Versuchsdaten basierten Folgerungen veröffentlicht. Nach unserer Kenntnis wurde bisher diese Frage noch nicht untersucht.

Die Versuche wurden in verdünnten Lösungen der Überchlorsäure durchgeführt, damit die Verhältnisse einfacher sind. Das ausgewählte Konzentrationsgebiet macht jedoch allgemeine Folgerungen möglich.

Das Elektrolytzink — welches bei den Versuchen Verwendung hatte — enthielt 0,02% Verunreinigungen. Vermutlich übten diese Verunreinigungen auf den Lösungsprozeß eine Wirkung aus, aber diese Wirkung konnte nicht so groß sein, daß unsere Folgerungen falsch wären.

2. Versuchsverfahren

Bei den Lösungsversuchen haben wir Zinkscheiben angewandt, die im Forschungsinstitut für Metallindustrie, Budapest, aus 99,98%-em Elektrolytzink hergestellt wurden. Die Oberfläche der Zinkscheiben (Durchmesser: 2,5 cm) wurde erstens mit grobem, dann mit feinem Schmirgelleinen gleichmäßig abgeschliffen, und dann mit gehärtetem Bienenwachs auf die Achse eines Rührers horizontal angeklebt. Die freie Oberfläche wurde mit CCl_4 entfettet.

Das Umrühren der Lösung lieferte die auf die Achse des Rührers angesetzte Zinkscheibe selbst, mit einer Umdrehungszahl von 350 (± 20) pro Minute.

Die 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 n Lösungen der Überchlorsäure wurden durch Verdünnen der konzentrierten Überchlorsäure (Merck's Qualität) hergestellt.

Die Ausführung der Messungen war das folgende:

Vor allen Versuchen wurde die Oberfläche der Zinkscheibe in 0,01 n HClO_4 15 Minuten lang geätzt, damit eine annähernd gleichmäßige Oberfläche erhalten wird. Nach der Abspülen mit destilliertem Wasser wurde die Zinkscheibe durch einen Gummistopfen in ein Becherglas von 800 ml Volumen eingesetzt. Die Lösung stand während des Versuches mit der Luft in Berührung. Bei allen Versuchen war das Lösungsvolumen 500 ml und die Versuchszeit 16 Stunden. Innerhalb dieser Zeit wurde die Zinkscheibe sechsmal (nach 1/4, 1/2, 1, 2, 4, 8 Stunden) aus der Lösung herausgenommen und in eine frische Lösung eingetaucht.

Die Lösungskurven wurden folgendermaßen bestimmt:

a) Aus der titrimetrisch gemessenen Säureabnahme berechneten wir die Menge des aufgelösten Zinks.

b) Mit polarographischer Methode bestimmten wir unmittelbar den Zinkgehalt der Lösungen.

3. Versuchsergebnisse

Die Tabelle 1 enthält die Daten der einzelnen Analysen. In der Spalte I befinden sich die aus der Säureabnahme berechneten, in der Spalte II die mit den polarographischen Methoden bestimmten Werte in mg/l.

Tabelle I.

Die zeitliche Veränderung der ausgelösten Zinkmenge (in mg/l);

I: aus der Säureabnahme berechnete, II: polarographisch bestimmte Werte

Zeit in Stun- den	Konzentration der Überchlorsäurelösung							
	0,001 n		0,005 n		0,01 n		0,05 n	
	I	II	I	II	I	II	I	II
1/4	1,00	2,40	0,80	2,60	1,44	1,86	31,72	2,50
1/2	1,27	2,75	1,00	3,40	5,30	4,02	38,06	5,00
1	3,60	4,30	2,84	5,20	13,30	12,90	42,04	13,30
2	8,14	7,80	9,34	9,20	40,60	25,50	77,60	63,40
4	17,56	16,00	27,70	25,50	133,70	104,50	562,40	455,00
8	29,08	26,00	62,80	59,40	268,70	228,50	1605,20	1263,00
16	31,52	29,00	143,00	120,50	324,90	270,70	1669,00	1350,00

In den Lösungskurven (Fig. 1—4) kann man drei Abschnitte unterscheiden. Nach der anfänglichen kurzen Induktionsperiode folgt eine beinahe lineare Strecke, und dann von der achten Stunde an weicht die Kurve ab. In dieser Hinsicht ist die Lösungskurve im Falle der Säurekonzentration 0,05 n HClO_4 (Fig. 4) am bezeichnendsten, bei 0,005 n HClO_4 dagegen gibt es keine Abweichung. Nach unserer Meinung wird die Abweichung der Kurven durch

die sehr starke Abnahme der Wasserstoffionkonzentration in Lösungen verursacht; darauf weisen auch die titrimetrischen Messungen hin.

Wie aus den Kurven ersichtlich ist, sind die aus der Säureabnahme berechneten Zinkmengen größer als die mit polarographischer Methode bestimmten Werte. Der Unterschied zwischen den zwei Werten steigt mit der Zeit an. Wir nehmen zur Deutung dieser Tatsache einerseits an, daß ein Teil des einmal schon aufgelösten Zinks an der Oberfläche der Scheibe wieder

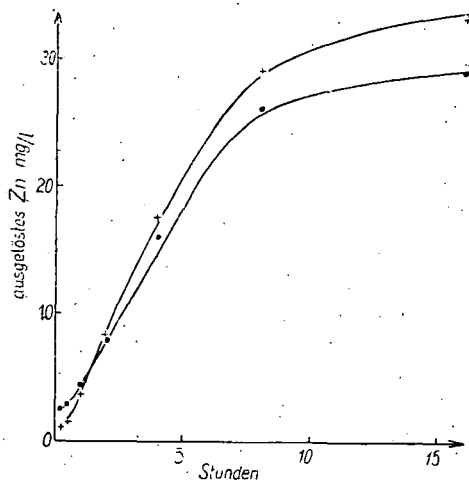


Fig. 1. 0,001 n HClO_4

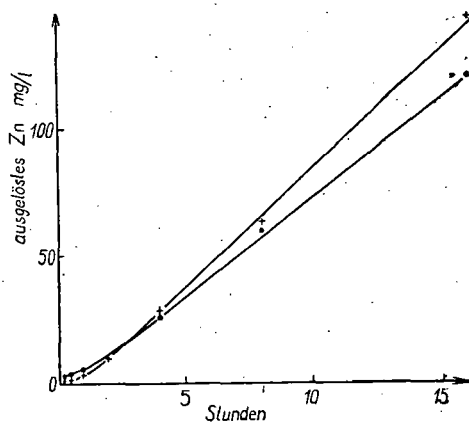


Fig. 2. 0,005 n HClO_4

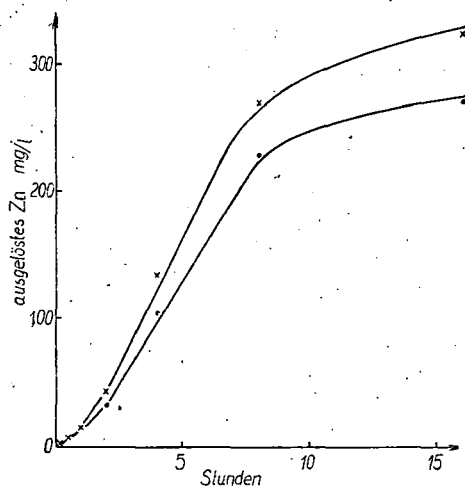


Fig. 3. 0,01 n HClO_4

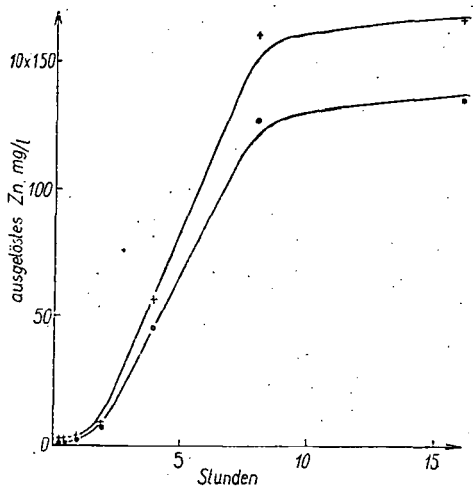


Fig. 4. 0,05 n HClO_4

(•: polarographisch bestimmte, x: aus der Säureabnahme berechnete Werte.)

ausscheidet, andererseits, daß die Titration in verdünnten Lösungen nur mit bedeutendem Fehler durchführbar ist.

Ungefähr zwei Stunden nach dem Beginn des Versuches bildete sich eine grau-schwarze Schicht an der Oberfläche der Scheibe aus, deren Dicke mit der Zeit und der Säurekonzentration zunahm.

Nach M. CENTNERSZWER und J. SACHS [1] sammeln sich in dieser Schicht die Metalle, die das Zink verunreinigen, an, nach anderen Verfassern [2], [3] besteht diese Schicht hauptsächlich aus Blei. Nach unserer Erfahrung ändert sich die in Lösung grau-schwarze Schicht an der Luft zu weiß-grau. Nach der Entfernung von der Oberfläche lösten wir den Rückstand in HCl auf. Während der Auflösung beobachteten wir ein kräftiges Brausen, und es blieb kein unlöslicher Rückstand zurück. Die so hergestellte Lösung wurde polarographisch analysiert, und wurde festgestellt, daß die Schicht in einem Anteil von 80% Zink enthält.

Mit der Erhöhung der Säurekonzentration wurde der Umkreis der Scheibe kräftiger als die Umgebung des Mittelpunktes angegriffen und es wurde kein Lochfraß (pitting) festgestellt.

4. Auswertung der Ergebnisse

Nach unseren Ergebnissen ist die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in Überchlorsäure — mit der Ausnahme der Induktionsperiode — bis zur starken Abnahme der Wasserstoffionkonzentration konstant. Dies stimmt mit der Feststellung von A. SATALOV [4] überein, der die Auflösung des Zinks in Salzsäure untersuchte. Während der Auflösung bilden sich an der Oberfläche keine unlöslichen Korrosionsprodukte, und so kann man die Verminderung der Lösungsgeschwindigkeit nur mit der Abnahme der Wasserstoffionkonzentration erklären.

Bei unseren Versuchen war das Verhältnis des Lösungsvolumens (in ml) und der Metalloberfläche (in cm^2) 100 zu 1, welches im allgemeinen gebräuchlich ist. Die Versuchsergebnisse beweisen, daß dieses Verhältnis in solchen verdünnten Lösungen, wie die unseren waren, nicht genügend ist. Darum sind die Ergebnisse jener Versuche, die mit kleineren Verhältnissen durchgeführt wurden, nicht einwandfrei.

Die Annahme, daß die an der Oberfläche ausgebildete Schicht nur durch das Ausscheiden der Verunreinigungen entsteht, scheint wegen deren relativ größerer Menge und der Resultate der polarographischen Analyse unwahrscheinlich. Nach unserer Meinung enthält die Schicht aus der Lösung sekundär ausgeschiedenes Zink, welches sich an der Luft zu Oxyd, Hydroxyd und Karbonat umsetzt. Nach G. KORTUM und J. O'M. BOCKRIS [5] ist die gleichzeitige Abscheidung eines Metalles und des Wasserstoffes an einer Elektrode möglich, wenn die Abscheidungspotentiale nahe zueinander liegen. Mit Berücksichtigung der Überspannung des Metalls und des Wasserstoffes und auf Grund der Menge des aufgelösten Zinks beträgt in der 0,01 n HCl-Lösung in der achten Stunde des Versuches das Abscheidungspotential des Zinks $-0,830$ V und das des Wasserstoffes $-0,838$ V [6]. Diese Werte unterstützten auch die Möglichkeit der gleichzeitigen Abscheidung des Metalls und des Wasserstoffes. Es gibt hier noch eine Frage: was für eine Wirkung übt

dieses sekundär ausgescheidete Zink auf die Auflösung aus? Man kann annehmen, daß die Zahl der kathodischen Stellen durch das sekundäre Ausscheiden des Zinks nach der Induktionsperiode erhöht wird. Dadurch wird die Ausscheidung des Wasserstoffes erleichtert und die Auflösung begünstigt. Später kann diese Schicht durch Diffusionsprozesse die Auflösung verhindern. Wir beschäftigen uns eingehend mit dieser Frage in unseren Versuchen, die jetzt im Gange sind.

Endlich muß es sich um die Auswertungsmethoden handeln, die bei den Versuchen benutzt wurden. Die polarographische Bestimmung erwies sich genauer und besser anwendbar als die titrimetrische Methode. Einerseits kann man nämlich in verdünnten Lösungen die Titration nur mit bedeutendem Fehler durchführen, und die entstehenden Salze können den Salzfehler des Indikators vergrößern, andererseits braucht man zur polarographischen Bestimmung nur einige ml der Lösung, und so sind die Versuche ohne wesentliche Volumenänderung durchführbar.

* * *

Auch an dieser Stelle wollen wir unseren innigsten Dank Prof. Á. KISS für die wertvollen Anleitungen und Anraten äußern.

Literatur

- [1] Centnerszwer, M., J. Sachs: Z. phys. Chem. **87**, 692 (1914).
- [2] Bauer, O., G. Schikorr: Z. für Metallkunde **26**, 73. (1934).
- [3] Somkuti, S.: Dissertation, Univ. Szeged (1943).
- [4] Satalov, A. Ja.: Zhur. Priklad. Khim. **28**, 944 (1955).
- [5] Kortüm, G., J. O'M. Bockris: Textbook of Electrochemistry (Elsevier Publishing Co., New York, 1951).
- [6] Cseh, I., J. Balog, L. Kiss: noch nicht veröffentlichte Angaben.